

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑨ Pat ntschrift  
⑪ DE 31 16 309 C 2

⑤ Int. Cl. 3:  
C 04 B 25/00  
C 04 B 38/00

② Aktenzeichen: P 31 16 309.2-45  
⑦ Anmeldetag: 24. 4. 81  
④ Offenlegungstag: 18. 11. 82  
⑥ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 2. 5. 85

DE 31 16 309 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦ Patentinhaber:  
Sigri Elektrographit GmbH, 8901 Memmingen, DE

⑦ Erfinder:  
Swozil, Adolf, Dipl.-Ing.(FH), 8851 Kühlenenthal, DE

⑧ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:  
NICHTS-ERMITTELT

③ Graphitrohr

DE 31 16 309 C 2

## Patentansprüche:

1. Graphitrohr, vorzugsweise ein mit einem Kunstharz imprägniertes Graphitrohr, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr von wenigstens einer Schar Graphit-Faserbündel umspannt ist, die Faserbündel in Abstand voneinander angeordnet und kraftschlüssig mit dem Rohr verbunden sind.

2. Graphitrohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserbündel ein das Rohr umspannendes Netzwerk bilden.

3. Graphitrohr nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fasern in Form eines Schlauchs das Rohr umspannen.

4. Graphitrohr nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Abstand benachbarter Faserbündel/Durchmesser der Faserbündel 5 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

5. Graphitrohr nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Faserbündel vorgespannt sind.

6. Graphitrohr nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die kraftschlüssige Verbindung zwischen Faserbündeln und Rohr aus Acrylharzbrücken besteht.

7. Verwendung eines Graphitrohrs nach Anspruch 1 als Austauschelement in einem Rohrbündelwärmeaustauscher.

Die Erfindung betrifft ein Graphitrohr, besonders ein mit einem Kunstharz imprägniertes Graphitrohr.

Graphit — unter dem Terminus werden im folgenden auch Kohlenstoff und Kohlenstoff-Graphitmische verstanden — ist vergleichsweise gegen hohe Temperaturen und aggressive Stoffe beständig und weist praktisch metallische Leitungseigenschaften auf und wird entsprechend — auch als Konstruktionsteil — oft unter Bedingungen verwendet, denen metallische und keramische Werkstoffe im allgemeinen nicht gewachsen sind. Graphitteile sind herstellungsbedingt porös und werden, falls eine Verminderung ihrer Permeabilität nötig ist, mit einem Kunstharz oder anderen durch die Anwendungsbedingungen bestimmte Mittel imprägniert. Imprägnierte Graphite sind praktisch gegen Fluide undurchlässig und es ist bekannt, diese Graphite etwa in der Form von Rohren als Element von Chemieapparaten zu verwenden.

Eine oftmals weniger befriedigende Eigenschaft des Werkstoffs Graphit ist die verhältnismäßig kleine Festigkeit, besonders bei stoßartigen und schwellenden Belastungen. Seit einer Zeit sind faserförmige Graphite bekannt, die diesen Nachteil nicht aufweisen und zu den Werkstoffen mit der größten Festigkeit gehören. Graphitfasern werden vorzugsweise zur Verstärkung von thermo- und duromeren Kunstharzen verwendet und zu diesem Zweck beispielsweise mit einer Kunstharzlösung beschichtet und in dieser Form zu flächenhaften Gebilden ausgelegt oder gewickelt. Duromere Harze werden durch eine besondere Temperaturbehandlung gehärtet und gegebenenfalls auch durch Erhitzen der Formlinge auf eine höhere Temperatur pyrolysiert. Im letzten Fall erhält man mit Kohlenstofffasern verstärkte Kohlenstoffkörper, die eine hohe Festigkeit und eine sehr günstige thermische Beständigkeit aufweisen. Der Faseranteil dieser Körper beträgt im allgemeinen mehr

als 50%. Es ist ebenfalls bekannt, Kohlenstofffasern in Form von Geweben, Bändern und dergleichen zu verarbeiten und entsprechend der erwarteten mechanischen Beanspruchung der fertigen Körper zu orientieren. Kohlenstofffaserverstärkte Kohlenstoffkörper sind wegen des hohen Preises der Graphitfasern und des verhältnismäßig aufwendigen Herstellungsverfahrens sehr teuer, so daß die Verwendung dieses Werkstoffs auf Gebiete beschränkt geblieben ist, in denen — wie bei der Luftfahrt — Gewichtseinsparungen ein wesentlicher Vorteil sind.

Durch die DE-PS 19 33 369 ist es schließlich bekannt, metallische Konstruktionsteile, wie Bleche oder Rohre, zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit mit einer Graphit-Kurzschnittfasern enthaltenden Harzmasse zu beschichten. Die beschichteten Teile weisen unter bestimmten Bedingungen eine ausreichende Korrosionsfestigkeit auf, wegen der begrenzten thermischen Beständigkeit ist diese Lösung aber nicht immer befriedigend. Zudem wird durch die Beschichtung der thermische Widerstand erhöht, so daß bei einer Verwendung als wärmeaustauschendes Element verglichen mit einem Graphitrohr nur eine geringe Effektivität erreicht wird.

Der Erfindung liegt entsprechend die Aufgabe zugrunde, die Festigkeit, vor allem die dynamische Festigkeit von Graphitrohren mit technisch einfachen Mitteln zu verbessern, ohne den thermischen Widerstand der Rohre zu erhöhen.

Die Aufgabe wird mit einem Graphitrohr der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß das Rohr von wenigstens einer Schar Graphit-Faserbündel umspannt ist, die Faserbündel im Abstand voneinander angeordnet und kraftschlüssig mit dem Rohr verbunden sind.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß die Festigkeit von Graphitrohren mit einem wesentlich kleineren Faseranteil als in kohlenstofffaserverstärktem Kohlenstoff durch Umspannen der Rohre mit Faserbündeln erhöht werden kann. Der Verstärkungseffekt kann in einfacher Weise durch die Fasermenge und die Orientierung der Faserbündel relativ zur Belastungsrichtung den jeweiligen Bedingungen angepaßt werden, so daß auch bei sparsamer Faserverwendung eine technisch befriedigende Lösung erzielt wird. Ein zusätzlicher Vorteil ist die einfache Herstellung der Rohre.

Bevorzugt werden mehrere, gegeneinander geneigte Scharen von Faserbündeln, die ein das Graphitrohr umspannendes Netzwerk bilden. Die Faserbündel sind dabei beispielsweise um  $\pm 80^\circ$  gegen die Längsachse des Rohrs geneigt. Nach einer anderen Ausführung weisen die Faserbündel eine beim Wickeln erzeugte Vorspannung auf, wodurch die für Graphit besonders ungünstigen Zugspannungen wenigstens zu einem Teil unterdrückt werden. Besonders einfach sind Faserbündel in Form eines geflochtenen Schlauchs enthaltende Anordnungen.

Das Verhältnis Abstand benachbarter Faserbündel/Bündeldurchmesser ist eine Funktion der mechanischen Belastung des Rohrs und beträgt vorzugsweise 5 : 1 bis 10 : 1. Entsprechend folgen in jeder gegen die Längserstreckung der Faserbündel geneigten Richtung alternierend verhältnismäßig dünne Faserstreifen und verhältnismäßig breite unbedeckte Streifen der Rohroberfläche, so daß der dem Verhältnis proportionale thermische Widerstand der Rohre nur unwesentlich verändert und beispielsweise die Austauschleistung von derartige Rohre enthaltende Rohrbündelwärmeaustauscher nur geringfügig von nicht verstärkten Rohren verschieden ist. Wegen des hohen Festigkeitszuwachses der um-

spannten Rohre ist es zudem möglich, den geringen Verlust falls nötig ohne wesentliche Festigkeitseinbuße durch eine Verringerung der Rohrwandstärke auszugleichen. Die kraftschlüssige Verbindung zwischen dem Rohr und den Faserbündeln besteht aus dünnen Brücken eines gehärteten Harzes, das eine dem Verwendungszweck entsprechende chemische und thermische Beständigkeit aufweist. Besonders geeignet sind die als Acrylharze bezeichneten Copolymerisate von Acryl- und Methacrylsäure mit z. B. Butadien, Styrol usw.

Zum Herstellen der erfindungsgemäßen Rohre werden Graphitfaserbündel in Harz oder Harzlösungen getaucht und dann auf das Graphitrohr gewickelt. Der Abstand benachbarter Bündel und ihre Orientierung werden dabei so eingestellt, daß die nötige Festigkeit mit einer möglichst kleinen Bedeckung der Rohroberfläche erreicht wird. Bei der Verwendung flächenhafter Gebilde, z. B. netzartiger Gewebe oder Geflechte ist es zweckmäßig, die Gewebeart nach den gleichen Prinzipien auszuwählen. Vorspannungen können in bekannter Weise durch Aufziehen der Faserbündel unter einer Zugspannung erzeugt werden. Zur kraftschlüssigen Fixierung der Faserbündel wird das Rohr auf etwa 120 bis 180° C erwärmt, wobei das Harz härtet und feste, Kräfte übertragende Brücken bildet. Für die Herstellung der Brücken eignen sich in bekannter Weise auch andere Harze als die oben beschriebenen Acrylharze, z. B. Epoxy-, Polyester- oder Phenolformaldehyd-Harze. Ein Vorspannungseffekt ergibt sich zwangsläufig beim Erhitzen der Rohre aufgrund der sehr kleineren Dehnung der Faserbündel und der wesentlich größeren Dehnung der Rohre senkrecht zur Rohrachse.

Die Erfindung wird im folgenden beispielhaft erläutert:

Auf Graphitrohre mit einem Außendurchmesser von 50 mm und einem Innendurchmesser von 37 mm wurden Graphitfaserbündel aus ca. 6000 Filamenten kreuzweise aufgewickelt. Der Filamentdurchmesser betrug etwa 8 µm und die Zugfestigkeit des Bündels ca. 3000 N/mm<sup>2</sup>. Die Faserbündel waren zuvor durch ein Bad aus styrolmodifiziertem Acrylharz gezogen worden und wiesen an der Oberfläche eine dünne Harzschicht auf. Das Harz wurde durch Erhitzen des unwickelten Rohres auf 120° gehärtet. Ca. 20% der Rohroberfläche war von Fasern eingenommen, die in einem Winkel von ±84° gegen die Längsachse des Rohrs geneigt waren und deren gegenseitiger Abstand ca. 10 mm betrug.

In einem ersten Versuch wurden diese und übliche Graphitrohre bis zum Bersten mit Druck beaufschlagt. Die Berstdrücke betrugen 105 bzw. 75 bar. Die normalen Graphitrohre waren nach diesem Versuch bei jedem Überdruck undicht, wohingegen die erfindungsgemäßen Rohre bis zu einem Druck von ca. 8 bar keine Undichtigkeiten aufwiesen und sich nicht von ungeschädigten Rohren unterschieden. Die »Ausheilung« von Undichtigkeiten ist besonders wertvoll für in Rohrbündelwärmeaustauschern verwendeten Rohren, die unvermeidbaren Druckstößen ausgesetzt sind und deren Betriebsdruck weniger als 8 bar beträgt. Rohre für Rohrbündelwärmeaustauscher werden zweckmäßig bis zu den Rohrenden umspannt, so daß die Faserbündel durch das Einkitten der Rohre in Rohrböden fixiert werden.

In einem zweiten Versuch wurde die Änderung der Wärmeleitfähigkeit bei einer vorgegebenen Wärmeleistung bestimmt. Die relative Leitfähigkeit bezogen auf übliche Graphitrohre betrug 0,96 für erfindungsgemäße Rohre und 0,64 für Graphitrohre, die an der äußeren Oberfläche einen durchgehenden dünnen etwa

60 Vol-% Graphitfasern enthaltenden Harzfilm aufwiesen. Die Wärmeleitfähigkeit von unbeschichteten Graphitrohren beträgt durchschnittlich etwa 100 bis 150 W/m.K.